

PRODUCING METHOD OF POLYETHER POLYOL

Patent number: JP2004182974
Publication date: 2004-07-02
Inventor: OGOSHI TORU; SETOYAMA TORU
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: **C08G65/34; C08G65/00; (IPC1-7): C08G65/34**
- european:
Application number: JP20030366048 20031027
Priority number(s): JP20030366048 20031027; JP20020339507 20021122

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2004182974**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of a polyether polyol with a high degree of polymerization and little discoloring in a high yield by a dehydrating condensation of a crude polyether polyol in mild reaction conditions.

SOLUTION: The producing method of the polyether polyol comprises conducting the dehydrating condensation reaction of a polyol in the presence of a catalyst comprising an acid and a base.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIP

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182974

(P2004-182974A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 65/34

F1

C08G 65/34

テーマコード(参考)

4J005

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-366048 (P2003-366048)
 (22) 出願日 平成15年10月27日(2003.10.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-339507 (P2002-339507)
 (32) 優先日 平成14年11月22日(2002.11.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目3番8号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 大越 徹
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 (72) 発明者 瀬戸山 亨
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 Fターム(参考) 4J005 AA21 BB02

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオール製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオールの脱水縮合により、高重合度で着色の少ないのポリエーテルポリオールを高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 脱水縮合反応を酸および塩基よりなる触媒の存在下に行う。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオールの脱水縮合反応によりポリエーテルポリオールを製造するに際し、酸および塩基よりなる触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 2】

触媒の塩基が 3 級窒素原子を有する含窒素有機塩基である、請求項 1 に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 3】

触媒の含窒素有機塩基がピリジン骨格を有するものである、請求項 2 に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

10

【請求項 4】

酸及び塩基よりなる触媒がアルカリ金属塩を含有するものである、請求項 1 に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 5】

アルカリ金属塩が触媒の酸と同一の酸とアルカリ金属との塩である、請求項 4 に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 6】

触媒の酸に対する塩基の当量比が 0.01 ~ 0.9 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

20

【請求項 7】

触媒の酸が、硫酸、燐酸、フルオロ硫酸、ヘテロポリ酸、環にアルキル側鎖を有していてもよいベンゼンスルホン酸及びアルキル鎖がフッ素化されていてもよいアルキルスルホン酸よりなる群から選ばれたものである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 8】

触媒の酸が、活性白土、ゼオライト、金属複合酸化物およびパーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂よりなる群から選ばれたものである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

30

【請求項 9】

ポリオールが 2 個の 1 級水酸基を有する炭素数 3 ~ 10 のジオール（ただし脱水により 5 員環または 6 員環の環状エーテルを形成するものを除く）、またはこれと他のポリオールの混合物であって他のポリオールの比率が 50 モル % 未満のものである、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【請求項 10】

ポリオールが 1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールよりなる群から選ばれたジオール、またはこれと他のポリオールとの混合物であって他のポリオールの比率が 50 モル % 未満のものである、請求項 1 ~ 9 に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

40

【請求項 11】

反応を 120℃以上 250℃以下で行う、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリオールの脱水縮合反応によりポリエーテルポリオールを製造する方法に関するものである。詳しくはこの反応を新規な触媒の存在下に行う方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

ポリエーテルポリオールは弾性繊維や可塑性エラストマーなどのソフトセグメントの原料をはじめ、広範囲な用途を有するポリマーである。ポリエーテルポリオールの代表的なものとしては、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-プロパンジオール)、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが知られている。これらのなかでもポリ(1, 2-プロパンジオール)は、室温で液状であって取り扱いが容易であり、かつ安価なので広く用いられている。しかしポリ(1, 2-プロパンジオール)は1級水酸基と2級水酸基を有しているので、用途によってはこれらの水酸基の物性の相異が問題になる。これに対し、1, 3-プロパンジオールの脱水縮合物であるポリトリメチレンエーテルグリコールは、1級水酸基のみを有しており、かつ融点も低いので、近年注目されている。

【0003】

ポリエーテルポリオールは、一般に、相当するポリオールの脱水縮合反応によって製造することができる。ただしエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 5-ペンタンジオールなどは、脱水縮合に際して5員環または6員環の環状エーテル、すなわちそれぞれ1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピランを生ずる。そのため、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールのポリマーに相当するポリエーテルポリオールは、対応する環状エーテル、すなわちエチレンオキサイド、テトラヒドロフランの開環重合によって製造されている。なお、1, 5-ペンタンジオールのポリマーに相当するポリエーテルポリオールは、環状エーテルであるテトラヒドロピランが熱力学的に有利となるため、得ることが困難である。

【0004】

ポリオールの脱水縮合反応によるポリエーテルポリオールの製造は、一般には酸触媒を用いて行われている。触媒としては、沃素、沃化水素や硫酸などの無機酸、およびパラトルエンスルホン酸などの有機酸(特許文献1参照)、パーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂(特許文献2参照)、硫酸、活性白土、ゼオライト、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸などと塩化第一銅との組み合わせ(特許文献3参照)などが提案されている。また、反応方法としては、まず窒素雰囲気下で脱水縮合反応を行い、次いで減圧下で脱水縮合反応を行う方法(特許文献4参照)も提案されている。しかしながら、これらの従来から提案されている方法では、高重合度のポリエーテルポリオールを製造するには高温での反応や長時間の反応が必要であり、得られるポリエーテルポリオールが着色するという問題がある。

【特許文献1】米国特許第2520733号明細書

【特許文献2】国際公開第92/09647号パンフレット

【特許文献3】米国特許第5659089号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2002/0007043号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って本発明は、穏和な反応条件でのポリエーテルポリオールの脱水縮合により高重合度で着色の少ないポリエーテルポリオールを高収率で製造する方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、特定の触媒系を用いることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明の要旨は、ポリオールの脱水縮合反応によりポリエーテルポリオールを製造するに際し、酸および塩基よりなる触媒の存在下に反応を行うことを特徴とするポリエーテルポリオールの製造方法、に存する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、穏和な条件下での反応で高重合度で着色の少ないポリエーテ

10

20

30

40

50

ルポリオールを効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明で用いる触媒の酸としては、従来からアルコール性水酸基の脱水縮合反応によりエーテル結合を生成することが知られている任意のものを用いることができる。酸は反応系に溶解して均一系触媒として作用するもの、および溶解せずに不均一系触媒として作用するもののいずれであってもよい。このような酸としては、例えば前者としては、硫酸、燐酸、フルオロ硫酸、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸等のアルキル鎖がフッ素化されていてもよいアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸や環にアルキル側鎖を有していてもよいベンゼンスルホン酸、例えばパラトルエンスルホン酸等のアリールスルホン酸など、後者としては、活性白土、ゼオライト、シリカーアルミナやシリカ-ジルコニア等の金属複合酸化物、およびパーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂などがあげられる。これらのうちで入手が容易でかつ安価である点では、硫酸、燐酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などが好ましく、これらの中でも硫酸が最も好ましい。

【0009】

触媒の塩基としては、有機塩基、及びアルカリ金属が好ましく、特に有機塩基が好ましい。

触媒の有機塩基としては含窒素有機塩基、特に3級窒素原子を有する含窒素有機塩基が好ましい。そのいくつかを例示すると、ピリジン、ピコリン、キノリン等のピリジン骨格を有する含窒素複素環式化合物、N-メチルイミダゾール、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン等の

N-C=N結合を有する含窒素複素環式化合物、トリエチルアミンやトリブチルアミン等のトリアルキルアミンなどがあげられる。これらの中でもピリジン骨格を有するもの、N-C=N結合を有する含窒素複素環式化合物が好ましく、入手が容易で安価である点ではピリジンが最も好ましい。有機塩基は触媒の酸に対して当量未満、すなわち触媒の酸をすべては中和しない量比で用いる。触媒の酸に対し、好ましくは0. 01当量以上、より好ましくは0. 05当量以上であり、好ましくは0. 9当量以下、より好ましくは0. 5当量以下となるように用いるのがよい。

【0010】

上記の酸と有機塩基は、反応系内で別々に存在していても良いし、また、酸と有機塩基とで塩を形成していても良い。また予め酸と有機塩基とで塩を形成しているものを使用してもよい。

触媒の塩基であるアルカリ金属としては、Li, Na, K, Csが好ましく、Naが特に好ましい。アルカリ金属を用いる場合、アルカリ金属と触媒の酸とでアルカリ金属塩を形成しているものが好ましく用いられる。

【0011】

アルカリ金属塩としては、硫酸塩、硫酸水素塩、ハロゲン化物、リン酸塩、リン酸水素塩、ホウ酸塩等の鉱酸の塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、パラトルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩等の有機スルホン酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等のカルボン酸塩などが挙げられる。反応系内では、アルカリ金属塩とフリーの酸が共存するのが好ましく、この場合、アルカリ金属塩を形成する酸とフリーの酸とは同一であることが好ましい。この場合、触媒である酸とそのアルカリ金属塩を各々用いても良いが、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、金属単体等を触媒である酸と反応せしめることにより所望の酸およびアルカリ金属塩よりなる触媒を調製することもできる。例えば反応基質であるポリオール中にてアルカリ金属炭酸塩と硫酸を反応せしめ、硫酸および硫酸のアルカリ金属塩を含む液とすることができる。

【0012】

アルカリ金属塩は触媒の酸に対し、アルカリ金属として、好ましくは0. 01当量以上

、より好ましくは0.05当量以上であり、好ましくは0.9当量以下、より好ましくは0.5当量以下となるように用いるのがよい。

反応原料のポリオールとしては、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の2個の1級水酸基を有するジオールを用いるのが好ましい。ただし、2個の1級水酸基を有するジオールであっても、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等は、前述のように脱水縮合反応により環状エーテルエーテルを生成するので、本発明方法の原料としては好ましくない。通常はこれらのジオールを単独で用いるが、所望ならば2種以上のジオールの混合物として用いることができる。しかしこの場合でも主たるジオールが50モル%以上を占めるようにするのが好ましい。また、これらのジオールに主たるジオールの脱水縮合反応により得られた2~9量体のオリゴマーを併用することができる。さらには、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のトリオール以上のポリオール、あるいはこれらのポリオールのオリゴマーを併用することもできる。しかしこれらの場合でも主たるジオールが50モル%以上を占めるようにするのが好ましい。通常は1,4-ブタンジオールや1,5-ペンタンジオールなどの脱水縮合反応により5員環や6員環の環状エーテルを生成するものを除き、2個の1級水酸基を有する炭素数3~10のジオール、またはこれと他のポリオールとの混合物であって他のポリオールの比率が50モル%未満のものを反応に供する。好ましくは、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールよりなる群から選ばれたジオール、またはこれと他のポリオールとの混合物であって他のポリオールの比率が50モル%未満のものを反応に供する。

【0013】

本発明方法によるポリオールの脱水縮合反応によるポリエーテルポリオールの製造は、回分方式でも連続方式でも行うことができる。回分方式の場合には、反応器に原料のポリオールおよび触媒の酸と塩基とを仕込み、攪拌下に反応させればよい。連続反応の場合には、例えば多数の攪拌槽を直列にした反応装置や流通式反応装置の一端から原料のポリオールと触媒を連続的に供給し、装置内をピストンフローないしはこれに近い態様で移動させて、他端から反応液を連続的に抜き出す方法を用いることができる。触媒の酸は原料のポリオールに対して通常は0.001~0.3重量倍用いる。均一系触媒として作用する酸であれば0.001~0.1重量倍用いるのが好ましい。なお、連続反応でかつパーフルオロアルキルスルホン酸基を側鎖に有する樹脂のように不均一触媒として作用する酸を用いる場合には、これを反応液と一緒に抜き出さずに反応装置内に滞留させておき、これに原料のポリオールを連続的に供給する方法を採用することができる。この場合には、通常は反応装置内に滞留している酸に対して、下限が、通常0.1重量倍以上、好ましくは1重量倍以上であり、上限が通常10000重量倍以下、好ましくは1000重量倍以下の原料ポリオールを1時間に供給する。なお、この場合には反応装置内の酸に対する塩基の当量比が経時的に低下することがあるので、必要に応じて原料ポリオールと共に塩基を供給して、酸に対する有機塩基の当量比が所望の値を維持するようにする。

【0014】

脱水縮合反応の温度は、下限が、通常120℃以上、好ましくは140℃以上であり、上限が通常250℃、好ましくは200℃以下で反応を行うのがよい。反応は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。反応圧力は反応系が液相に保持される範囲であれば任意であり、通常は常圧下で行われる。所望ならば反応により生成した水の反応系からの脱離を促進するため、反応を減圧下で行ったり、反応系に不活性ガスを流通させてもよい。

【0015】

反応時間は触媒の使用量、反応温度および生成する脱水縮合物に所望の収率や物性などにより異なるが、下限が、通常、0.5時間以上、好ましくは1時間以上であり、上限が

通常50時間以下、好ましくは20時間以下である。なお、反応は通常は無溶媒で行うが、所望ならば溶媒を用いることもできる。溶媒は反応条件下での蒸気圧、安定性、原料および生成物の溶解性などを考慮して、常用の有機合成反応に用いる有機溶媒から適宜選択して用いればよい。

【0016】

生成ポリエーテルポリオールは反応系からの分離・回収は常法により行うことができる。酸として不均一系触媒として作用するものを用いた場合には、まず濾過や遠心分離により反応液からけん濁している酸を除去する。次いで蒸留または水などの抽出により低沸点のオリゴマーや塩基を除去して、目的とするポリエーテルポリオールを取得する。均一系触媒として作用する酸を用いた場合には、まず反応液に水を加えてポリエーテルポリオール層と酸、塩基およびオリゴマーなどを含む水層を分層させる。なお、ポリエーテルポリオールの一部は触媒として用いた酸とエステルを形成しているため、反応液に水を加えた後、加熱してエステルを加水分解してから分層させる。この際、ポリエーテルポリオールおよび水の双方に親和性のある有機溶媒を水と一緒に用いると、加水分解を促進することができる。また、ポリエーテルポリオールが高粘度で分層の操作性がよくない場合には、ポリエーテルポリオールに親和性があり、かつ蒸留によりポリエーテルポリオールから容易に分離しうる有機溶媒を用いるのも好ましい。分層により取得したポリエーテルポリオール相は蒸留して残存する水や有機溶媒を留去し、目的とするポリエーテルポリオールを取得する。なお、分層により取得したポリエーテルポリオール相に酸が残存している場合には、水やアルカリ水溶液で洗浄したり、アニオン交換樹脂や水酸化カルシウム等の固体塩基で処理して残存している酸を除去してから蒸留に供する。

【0017】

本発明の方法により得られるポリエーテルポリオールは、重量平均分子量(Mw)が、下限が通常600以上、好ましくは1200以上であり、上限が通常30000以下、好ましくは15000以下である。

数平均分子量(Mn)は、下限が通常500以上、好ましくは1000以上であり、上限が通常10000以下、好ましくは5000以下である。

【0018】

分子量分布(Mw/Mn)は、1に近いほど好ましく、上限は通常3以下、好ましくは2.5以下である。

またハーゼン色数は、0に近いほど好ましく、上限は通常、120以下、好ましくは100以下である。

【実施例】

【0019】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

＜重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定＞

ポリエーテルポリオールの重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより下記の条件で行い、ポリテトラヒドロフランを基準に算出した。

カラム：

TSK-GEL GMHXL-N (7.8mm ID×30.0cmL) (東ソー株式会社)

質量校正：

POLYTRTRAHYDROFURAN CALIBRATION KIT (Polymer Laboratories)

(Mp = 547000, 283000, 99900, 67500, 35500, 15000, 6000, 2170, 1600, 1300)

溶媒： テトラヒドロフラン

＜ハーゼン色数＞

ポリエーテルポリオールの着色の程度は、ハーゼン色数米国公衆衛生協会(APHA)の規格に規定されているハーゼン色数で表した。

【0020】

ハーゼン色数：キシダ化学社製 APHA 色数標準液 (N0. 500) を希釈して調製した標準液を用い、JIS K0071-1 に準じて比色して求めた。

実施例 1

<1, 3-プロパンジオールの蒸留精製>

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた 200 ml 四つ口フラスコに窒素雰囲気下に、100.0 g の 1, 3-プロパンジオール (アルドリッチ社製試薬、純度 98%, Batch # 00312JO) および 0.70 g の水酸化カリウムを仕込んだ。フラスコをオイルバスに入れて加熱し、液温が 147℃ になったならば温度を 147~152℃ に保持した。2 時間後、フラスコをオイルバスから取り出して室温まで放置して冷却した。次いで減圧下、約 100℃ にて単蒸留した。初留 10 g をすて、留出物約 80 g を回収した。

10

【0021】

<1, 3-プロパンジオールの脱水縮合反応>

上記の方法により蒸留精製した 1, 3-プロパンジオール 50 g を、蒸留管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた 100 ml 四つ口フラスコに、窒素を 100 Nm l / 分で供給しながら仕込んだ。これに 0.0534 g のビリジンを仕込んだのち、攪拌しつつゆっくりと 0.697 g の濃硫酸 (95%) を添加した。このフラスコをオイルバス中に浸し 155℃ に加熱した。液温を 155℃ ± 2℃ に調節して 8 時間保持して反応させたのちフラスコをオイルバスから取り出し室温まで放置して冷却した。反応の間に生成した水は窒素に同伴させて留去した。室温まで冷却された反応液を 50 g のテトラヒドロフランを用いて 300 ml のナス型フラスコに移し、これに 50 g の脱塩水を加えて 1 時間緩やかに還流させて硫酸エステルの加水分解を行った。室温まで放冷して冷却したのち、2 層に分離した下層 (水層) を除去した。上層 (油層) に 0.5 g の水酸化カルシウムを添加して室温で 1 時間攪拌したのち、50 g のトルエンを加えて 60℃ に加熱して減圧下にテトラヒドロフラン、水およびトルエンを留去した。得られた油層を 100 g のトルエンに溶解し、0.45 μm のフィルターで濾過して不溶物を除去した。濾液を 60℃ に加熱し、減圧下にトルエンを留去した。得られた油層を 60℃ に加熱して 6 時間真空乾燥したものをポリトリメチレンエーテルグリコールとした。結果を表 1 に示す。

20

【0022】

比較例 1 ビリジンを添加しなかった以外は実施例 1 と全く同様にしてポリトリメチレンエーテルグリコールを得た。結果を表 1 に示す。

30

実施例 2

ビリジンの代わりに 0.0629 g の 3-ピコリンを使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリトリメチレンエーテルグリコールを得た。結果を表 1 に示す。

【0023】

実施例 3

ビリジンの代わりに 0.0554 g の N-メチルイミダゾールを使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリトリメチレンエーテルグリコールを得た。結果を表 1 に示す。

40

実施例 4

ビリジンの代わりに 0.103 g の 1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセンを使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリトリメチレンエーテルグリコールを得た。結果を表 1 に示す。

【0024】

実施例 5

ビリジンの代わりに 0.0358 g の炭酸ナトリウムを使用した以外は実施例 1 と全く同様にしてポリトリメチレンエーテルグリコールを得た。結果を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

表 1

	Mn	Mw	Mw/Mn	ハーゼン 色数	収量(g)
実施例1	2, 173	4, 322	1. 99	64	37. 0
比較例1	1, 544	2, 830	1. 83	130	36. 9
実施例2	2, 029	3, 883	1. 91	69	37. 1
実施例3	2, 198	4, 293	1. 95	52	37. 3
実施例4	2, 460	4, 956	2. 01	75	37. 4
実施例5	1, 948	3, 773	1. 94	94	37. 1

10

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明方法によれば、高重合度で着色の少ないポリエーテルポリオールを高収率で得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.